Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber o-Nitro-Phenyl-α-Picolyl-Alkin und einige seiner Derivate.

Ueber Phenyl-α-Picolyl-Alkin.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Mittwoch, den 15. August 1900, Vormittags 11¼ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Emil Roth.

Opponenten:

Herr Drd. **Carl Krannich.**

Herr cand. phil. **Eugen Silbermann.**

Breslau 1900.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei. Breslau, Matthiasstrasse 29.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1899/1900 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für die Anregung und freundliche Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Privatdocenten

Dr. M. Scholtz

danke ich aufs beste für die Bereitwilligkeit, mit der er meine Arbeiten gefördert hat.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0067

Unter den Reaktionen, welche zum Aufbau organischer Verbindungen führen, nehmen die sogenannten Condensationen eine hervorragende Stelle ein. Der Begriff „Condensation“ wurde in die Chemie von Berthelot eingeführt, diesem unermüdlichem Chemiker, der auch heut noch trotz seines hohen Greisenalters mit bewunderungswürdiger Arbeitskraft im Dienste der Wissenschaft thätig ist. Eine erschöpfende Feststellung dieses Begriffs giebt jedoch Berthelot nicht. Wir verdanken diese Feststellung hauptsächlich Kekulé[1]), Bayer[2]) und Wurtz[3]), welche zuerst Condensationen kennen lehrten, nämlich des Aldehyds der Essigsäure. Unter Condensationen versteht man die direkte Anlagerung mehrerer gleichartiger oder ähnlicher Moleküle zu komplizierteren Verbindungen. Oft geht dieser Vorgang unter gleichzeitigem Austritt von Wasser vor sich, wie bei der Condensation von Acetaldehyd zu Crotonaldehyd, oder ohne Wasseraustritt, wie bei der Bildung des Aldols aus Aldehyd. Je nach der Natur des einzelnen Falles treten Wasser, Salzsäure, Ammoniak oder andere Moleküle aus der Verbindung aus. Wesentlich jedoch ist, dass die Bindung der Moleküle durch Kohlenstoffatome und nicht durch andere Atome hergestellt wird, worauf, wie Bayer besonders betont, der charakteristische Unterschied zwischen Condensation und Polymerisation beruht. Kekulé zeigte,

[1]) Berichte 2, 365.
[2]) Annal. Suppl. 5, 79.
[3]) Berichte 5, 326.

dass der Acetaldehyd beim Erhitzen mit den wässrigen Lösungen verschiedener Salze, insbesondere der verdünnten wässrigen Lösung des Chlorzinks in den Aldehyd der Crotonsäure umgewandelt wird. Er versinnlichte den Prozess durch die Gleichung:

$$CH_3 - CHO + CH_3 \cdot CHO = CH_3 - \underset{\underset{CHO}{|}}{CH} = CH + H_2O$$

Wurtz beschrieb eine andere Art Condensation des Essigsäurealdehyds. Er hat gefunden, dass beim längeren Stehen einer Mischung von Acetaldehyd, Wasser und verdünnter Salzsäure das Aldehyd der β-Oxybuttersäure, das Aldol erzeugt wird. Das Aldol ist zugleich Aldehyd und Alkohol und zwar sekundärer Alkohol. Seine Constitution wird wiedergegeben durch das Symbol;

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_2 \cdot CHO}{|}}{CH \cdot OH}$$

Wie schon hingewiesen, ist mit der Condensation nicht die Polymerie zu verwechseln. Bei den polymeren Verbindungen ist es nicht der Kohlenstoff, sondern der Sauerstoff oder ein anderes Element, das die einzelnen Moleküle vereinigt. Während, wie schon gesagt, durch Condensation aus Acetaldehyd, Crotonaldehyd oder Aldol entsteht, entsteht durch Polymerisation aus Acetaldehyd Paraldehyd und Metaldehyd. Die Constitution des Paraldehyds stellt man sich folgendermassen vor (Kekulé und Zincke) :

$$CH_3 \cdot CH\begin{cases} O - CH \cdot CH_3 \\ > O \\ O - CH \cdot CH_3 \end{cases}$$

Eine Verknüpfung der 3 Mol. Aldehyd durch Kohlenstoffbindung ist wegen der leichten Rückbildung des Paraldehyds nicht anzunehmen. In der neueren Zeit wird der Begriff „Condensation“ öfters im weiteren Sinne

gebraucht. Manche Chemiker bezeichnen jetzt jede Reaktion, bei welcher Bindung von aufeinander wirkenden Molekülen eintritt, als Condensation, wodurch dieser mit dem Begriff „Synthese“ identifiziert wird und daher seine selbständige Bedeutung verliert.

Erwähnen möchte ich noch, dass bei der Polymerisation niemals Wasser austritt.

Die Condensation ermöglicht mehr als irgend ein anderes Verfahren die Darstellung neuer Körper und Körperklassen und mit ihrer Hilfe gelangt man leicht von Körpern mit geraden Kohlenstoffketten zu ringförmig gebundenen Atomkomplexen. Als Beispiele mögen genannt werden: die Hantz'sche Synthese[1]) pyridinartiger Verbindungen, speziell des Hydrokollidindikarbonsäureesters aus 2 Moleküle Acetessigester und 1 Molekül Aldehydammoniak unter Austritt von 3 H_2O

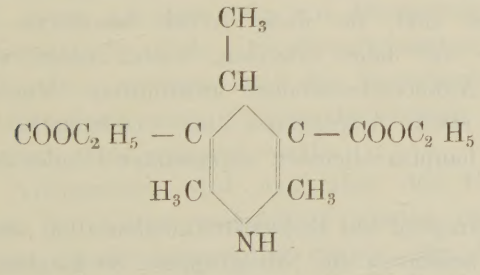
$$2\ C_6H_{10}O_3 + CH_3\ .\ CHO + NH_3 =$$

Acetessigester

$$C_5\ N\ (H)_2\ (CH_3)_3\ (CO_2\ C_2\ H_5)_2 + 3\ H_2O$$

Hydrocollidindicarbonsäureester.

Die Constitution ist folgende:



sowie die Synthese von Bayer und Claisen[2]) des Diphenylpyrazolkarbonsäureester aus Benzoylbrenztraubensäure und Phenylhydrazin.

---

[1]) Anm. 215. 74.

[2]) B. 20. 2186.

Es giebt also nach dem Gesagten vier Arten von Condensationen:

1. Die Bildung eines neuen Körpers durch Zusammentritt zweier verschiedener Körper mit Wasseraustritt.
2. Die Bildung eines neuen Körpers durch Zusammentritt zweier verschiedener Körper ohne Wasseraustritt.
3. Die Bildung eines neuen Körpers durch Zusammentritt zweier oder mehrerer gleicher Moleküle mit Wasseraustritt z. B.: $2\ C_2H_4O = C_4H_6O + H_2O$ (Crotonaldehyd).
4. Die Bildung eines neuen Körpers durch Zusammentritt zweier oder mehrerer gleicher Moleküle ohne Wasseraustritt z. B.: $2\ C_2H_4O = C_4H_8O_2$ (Aldol).

Die Condensation ohne Wasseraustritt heisst nach Wurtz[1]) Aldolcondensation.

Die weitaus am häufigsten Condensationen sind diejenigen, bei denen sich der neue Körper durch den Zusammentritt zweier verschiedener Moleküle bei Wasseraustritt bildet.

Die Aldol-Körper sind nicht sehr zahlreich. Sie haben jedoch, weil die sämtlichen, von mir dargestellten Körper, Aldolkörper sind, für diese Arbeit besonderes Interesse. Ich werde mir daher erlauben, weiter unten eine Reihe wichtiger Aldolcondensationen anzuführen. Vorher möchte ich noch etwas Allgemeines über Condensation sprechen, sowie die hauptsächlichsten sogenannten Condensationsmittel anführen.

Sehr anregend auf Kohlenstoffkondensation sind negative Gruppen, besonders die Nitrogruppe. So kondensieren sich aromatische Aldehyde nach Jacobsen und Reimer[2]) mit Benzol mittels H_2SO_4 nicht, wohl aber bei der Anwesenheit einer Nitrogruppe. Die meisten Condensationen voll-

[1]) J. B. 1872, 449.
[2]) B. 1883. 2602.

ziehen sich in offenen Gefässen, bei vielen jedoch ist Anwendung von Einschlussröhren absolut nötig. So teilt Behrend[1]) mit, dass Phenyl-Harnstoff und Acetessigester beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösungen unter Zusatz von Salzsäure sich nicht verbinden. Auch beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Acetessigesters erfolgt keine Vereinigung; leicht und glatt aber wird ein Condensationsprodukt erhalten, wenn man etwa 10 g Phenylharnstoff mit 20 g Acetessigester und 10 ccm Aether im Einschmelzrohr auf 140—150° erhitzt. Die Ausbeute beträgt dann 90% der theoretischen Ausbeute.

Eine Reihe von Körpern kondensieren sich mit Austritt von H_2O schon durch Einwirkung der Körper aufeinander, ohne die Mitwirkung eines die Condensation bewirkenden Agens. So liess Ladenburg[2]) Paraldehyd auf α-Picolin bei etwa 250° einwirken, und zwar ist es hier gleichgültig, ob man ein Condensationsmittel anwendet oder nicht. Das dabei entstehende α-Allylpyridin bildet sich einfach nach der Gleichung:

$$C_6H_7N + C_2H_4O = C_8H_9N + H_2O.$$

So setzen sich alle Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin um. Auch Schuftan[3]), Butter[4]), Klein[5]), sowie ich, brauchten zur Darstellung ihrer Condensationsproducte kein Condensationsmittel anwenden. Butter[4]) gelang es sogar auch das Baurathsche α-Stilbazol ohne Anwendung eines Condensationsmittels darzustellen, was Baurath nicht gelingen wollte.

Im Allgemeinen wird nun aber das Condensationsbestreben der Körper unterstützt werden müssen. Eine Fülle von Condensationsmittel stehen dem Chemiker zu

---

[1]) Annal. 233. 2.
[2]) Ber. 19. 439 u. 2578.
[3]) Ber. 23. 2717.
[4]) Inaug.-Dissert. Breslau 1891.
[5]) Inaug.-Dissert. Breslau 1890.

Gebote, und einige wichtige und interessante will ich hier besprechen.

Die merkwürdige Einwirkung des Sonnenlichts auf Condensationsvorgänge haben Klinger und Standke[1]) studiert. Sie fanden, dass durch das Sonnenlicht spielend Verbindungen erzeugt werden, die auf chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden darstellbar sind.

Die Verwendung des Aluminiumchlorids für synthetische Zwecke verdanken wir Friedel und Crafts[2]). Bayer[3]) sagte einmal, diese Methode erinnert in Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das Märchen von der Wünschelroute. Mit keiner der neueren Zeit aufgefundenen synthetischen Methoden kann man zu so viel verschiedenartigen Klassen von Körpern gelangen, als mittels der Aluminiumchloridmethode. Die Theorie der Methode ist nicht sicher festgestellt, wie eine Arbeit von Gustavson[4]) beweist. Das Aluminiumchlorid ist nicht anwendbar bei allen Körpern, welche Hydroxylgruppen enthalten, weil das Chlorid auf diese einwirkt.

Die Salzsäure, das für die Esterbildung am meisten verwendete Condensationsmittel, ist als wasserentziehendes Mittel wohl zuerst von Chiozza[5]) im Jahre 1856 erfolgreich gebraucht worden. Er leitete in eine Mischung von Acetaldehyd und Benzaldehyd Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung, beobachtete die Trübung der Flüssigkeit durch Abscheiden von Wassertröpfchen und konnte den gebildeten Zimmtaldehyd gewinnen.

$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 - CHO =$$
$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO + H_2O$$

Zimmtaldehyd.

Diese Condensation hat ein grosses historisches Interesse, weil sie die erste Condensation zwischen zwei Aldehyden ist.

---

[1]) Ber. 24. 1340.
[2]) Bull. Par. 29. 2.
[3]) Ber. 12. 642.
[4]) Ber. 23. Ref. 767.
[5]) Annal. 97. 350.

Auch die Bayersche[1]) Synthese alkylierter Chinoline beruht auf der Condensation mittels Salzsäure. Beim Erhitzen von Anilin mit Aldehyd (Paraldehyd) und Salzsäure ensteht α-Methylchinolin (Chinaldin) (Doebner und von Miller.)[2])

Leitet man nach Engler und Bertholdt[3]) trockene Salzsäure in Acetophenon, so wird sie stark absorbiert. Nach mehrtägigem Stehen in lauwarmer Temperatur scheiden sich reichlich Kristalle von Triphenylbenzol aus. Die Ausbeute beträgt 60 % des Ausgangsmaterials.

$$3\ C_6H_5\ .\ CO\ .\ CH_3 = C_{24}H_{18} + 3\ H_2O$$

Bayer[4]) gewann durch Sättigen von Aceton mittels Salzsäure das Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ und das Phoron $C_9H_{14}O$.

Wurtz erhielt, wie schon erwähnt, durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd das Aldol:

$$CH_3\ .\ CH.OH.CH_2\ .\ CHO$$

Bayer[5]) kondensierte ebenfalls den Acetaldehyd mittels Salzsäure und bekam ein Condensationsproduct nach der Gleichung:

$$3\ C_2H_4O - H_2O = C_6H_{10}O_2$$

Formaldehyd[6]) condensiert sich, wie Wurtz fand, aber nicht auf diesem Wege. Dessen Condensation auf das sechsfache zur Formose[7]) $C_6H_{12}O_6$, welche theoretisch so sehr interessant ist, weil diese als Kohlenhydrat in die Zuckergruppe fällt, gelang erst Löw[8]) vermittelst Kalkmilch. Die wasserentziehende Kraft der Schwefelsäure lässt sie als sehr verwendbares Condensationsmittel erscheinen. Sie

---

[1]) Ber. 20. 1797.
[2]) Ber. 16. 2465.
[3]) Ber. 7. 1123.
[4]) Annal. 140. 297.
[5]) Ber. Supplem. 5. p. 79.
[6]) Bull. Par. 31. 434.
[7]) Ber. 23. 2126.
[8]) J. pr. Ch. 141. 327.

wird auch häufig zu diesem Zweck gebraucht. Die Benutzung von konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von Eisessig ist oft empfehlenswert. Ich selbst habe diese Methode angewandt, als ich meinem Nitro-Aldolkörper das Wasser entziehen wollte.

Auf die grosse Verwendbarkeit des Zinkchlorids hat O. Fischer[1]) zuerst mit der Bemerkung hingewiesen, dass seine Wirkung geradezu überraschend sei und einigermassen an die des Aluminiumchlorids erinnere.

Mittels Zinkstaub condensierte Zincke[2]) Benzylchlorid und Benzol zu Diphenylmethan,

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

und Symons und Zincke[3]) synthetisierten mit seiner Hilfe die Diphenylessigsäure.

Leitet man Körper irgend welcher Art durch glühende Röhren, so treten, wie zu erwarten, Umsetzungen aller Art ein. Vielfach bestehen dieselben in Condensationserscheinungen. Namentlich pflegen Kohlenwasserstoffe unter Austritt von H_2 sich gern zu condensieren. So liefern Benzol und Aethylen Styrol. Toluol bildet beim Durchleiten durch glühende Röhren Anthraceen[4]):

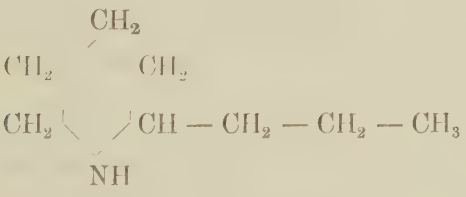
$$2\ C_7H_8 = C_{14}H_{10} + H_2$$

Ich möchte noch erwähnen, dass sich die Condensationsmittel in den meisten Fällen nicht unter einander vertreten können. Genauere Untersuchungen darüber siehe Varennes.[6]) Er erhielt z. B. durch Einwirkung von Chlorzink auf Acetan kein Mesitylen, während nach dem Zusammenbringen von Acetan mit H_2SO_4 Mesitylen in guter Ausbeute entstand.

[1]) Annal. 206. 86.
[2]) Annal. 159. 374.
[3]) Annal. 171. 123.
[4]) Zeitschrift f. Chem. 1866. 709.
[5]) Annal. 142. 254.
[6]) Bull. Par. 40. 266.

Durch Anführung mehrerer Beispiele habe ich bereits gezeigt, dass sich ebenso wie in der Chinolinreihe auch in der Pyridinreihe die mannigfachsten Condensationen ausführen lassen. Bisher ist nur das α-Picolin mit Aldehyden in Reaktion gebracht worden, oder solche Homologe, welche ausser anderen Gruppen eine Methylgruppe in der α-Stellung enthalten.

Besonders den eifrigen Bemühungen Ladenburgs ist es gelungen, durch Condensationsversuche in der Pyridinreihe bedeutende Resultate zu erzielen. Die berühmteste Condensation mit α-Picolin ist unstreitig die Darstellung des α-Allylpyridins. Ladenburg[1]) liess zu diesem Zwecke Paraldehyd auf α-Picolin bei 250° einwirken und erhielt α-Allylpyridin, dessen Reduktionsprodukt, das α-Propylpiperidin, mit dem inaktiven Coniin identisch ist. Durch Ueberführen dieses Körpers in ein weinsaures Salz und fraktionierte Krystallisation gelang es, das mit dem natürlichen Coniin identische rechtsdrehende α-Propylpiperidin zu isolieren. Es war dies die erste wirkliche Synthese eines Alkaloids.



Coniin.

Zahlreiche Condensationsversuche wurden daraufhin mit Aldehyden und α-Picolin angestellt.

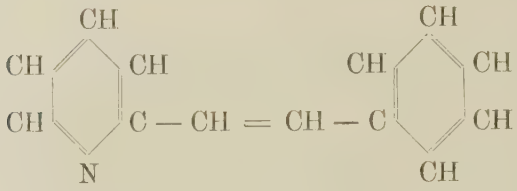
So hat E. Merck[2]) durch Erhitzen gleicher Mengen Furfurol und α-Picolin unter Zusatz von Chlorzink, wodurch Wasserabspaltung eintrat, das Furfuraethenpyridin $C_{11}H_9NO$ erhalten.

[1]) B. 19. 2578.
[2]) B. 21. 2709.

Baurath[1]) erhielt durch Einwirkung von Benzaldehyd auf α-Picolin unter Wasseraustritt ein Condensationsprodukt nach der Gleichung:

$$C_6H_7N + C_7H_6O = C_{13}H_{11}N + H_2O.$$

Die Constitutionsformel dieses Körpers ist folgende:



Baurath nennt diesen Körper α-Stilbazol, wegen seiner Beziehung zum Stilben. Der Name „Stilbazol" ist wenig glücklich gewählt, da Azole fünfgliedrige Ringe sind. Dieser falsche Name führte auch zu weiteren falschen Benennungen: zum Oxy-α-Stilbazol von Fritz Butter[2]) und zum Meta-Nitro-α-Stilbazol von Adolf Schuftan.[3])

Zu Homologen des Stilbazols gelangen Bacher[4]), Plath[5]) und Dubke.[6]) Bunzel[7]) arbeitet mit Zimmtaldehyd und findet das α-Phenylpyridylbutin

$$C_5H_4N \,.\, CH : CH \,.\, CH : CH - C_6H_5$$

Thiemich[8]) erhält aus Picolin und Piperonal das Piperonyl-α-Picolin.

Zum Schluss dieses theoretischen Teiles will ich noch einige Aldolcondensationen anführen, da, wie ich schon erwähnt habe, meine sämtlichen Körper Aldolkörper sind.

---

[1]) B. XX. 2719 u. XXI. 818.
[2]) Inaug.-Dissert. Breslau 1891.
[3]) B. XXIII. 2717.
[4]) B. XXI. 3071.
[5]) B. XXII. 1057 a.
[6]) Dubke: Inaug.-Dissert. Breslau 1893.
[7]) Dissert. Breslau 1891.
[8]) B. 30. 1578.

Während Aldehyde und substituierte Pyridinbasen sich condensieren unter Austritt von 1 Molekül Wasser, findet das letztere im allgemeinen nicht statt, wenn man die Componenten unter Anwesenheit von Wasser einwirken lässt.[1]) Mir sind nur zwei Fälle bekannt, bei denen das nicht eintritt. Schuftan[2]) bekommt bei der Einwirkung von α-Picolin auf meta-nitro-Benzaldehyd, trotzdem er Wasser zusetzt, nicht den Aldolkörper. Ebenso gelingt es Butter[3]) nicht, den Aldolkörper der Baurathschen Base zu erhalten, als er die Versuche Bauraths bei Anwesenheit von Wasser wiederholte.

Ladenburg war der erste, der solche Condensationen bei Zusatz von Wasser versuchte.

Ladenburg erhielt so das α-Picolylalkin

$$C_5H_4N\,CH_2\,CH_2\,OH$$

und das α-Picolylmethylalkin

$$C_5H_4N\,CH_2\,.\,CHOH\,.\,CH_3$$

aus der Einwirkung von Form- und Acetaldehyd auf α-Picolin bei Gegenwart von Wasser. Durch Abspaltung von 1 Molekül H_2O erhielt dieser Forscher aus dem α-Picolylalkin Vinylpyridin.[4]) Auch das Allylpyridin könnte so aus dem α-Pycolylmethylalkin dargestellt werden. Klein,[5]) der nach der Vorschrift Ladenburgs arbeitete, erhielt bei der Einwirkung von Furfurol auf α-Picolin ohne Austritt von Wasser einen Körper von der Zusammensetzung:

$$C_5H_4N\,.\,CH_2\,.\,CHOH\,.\,C_4H_3O.$$

[1]) B. 22. 2583.
[2]) B. 23. 2717.
[3]) Inaug.-Dissert. Breslau 1891 S. 17.
[4]) Ber. 22. 2585.
[5]) Inaug.-Dissert. Breslau 1890.

Auch Matzdorff[1]) erhielt durch Einwirkung von α-Picolin auf Propionaldehyd bei Gegenwart von Wasser einen Aldolkörper, das α-Picolyläthylalkin

$$C_5H_4 . N . CH_2 . CHOH . C_2H_5$$

Im Folgenden werde ich die Resultate angeben, die ich bei der Einwirkung von α-Picolin auf Ortho-Nitro-Benzaldehyd und auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Wasser erhalten habe.

[1]) Inaug.-Dissert. Breslau 1898.

Experimenteller Teil.

Ueber o-Nitro-Phenyl-α-Picolyl-Alkin.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde α-Picolin verwendet, welches aus dem käuflichen durch fraktionierte Destillation gewonnen wurde, und seinen Siedepunkt zwischen 128—132° hatte. Anfangs fraktionierte ich das α-Picolin wiederholt, bald überzeugte ich mich jedoch, dass weder die Ausbeute noch die Reinheit des Condensationsproduktes merklich litt, wenn das α-Picolin nur ein einziges Mal fraktioniert wurde.

Das Ortho-Nitro-Benzaldehyd hatten mir die Höchster Farbwerke zur Verfügung gestellt, wofür ich an dieser Stelle denselben nochmals meinen besten Dank ausspreche. Der Aldehyd hatte, wie ich ihn aus Höchst erhielt, den Schmelzpunkt 43°. In der Litteratur findet man verschiedene Angaben über den Schmelzpunkt und zwar variieren dieselben zwischen 43° und 47°. Trotzdem der Aldehyd aus den Höchster Farbwerken also ein reines Produkt ist, krystallisierte ich ihn für die ersten Versuche noch mehrere Mal um, wodurch der Schmelzpunkt auf 44,5° stieg. Da das Condensationsprodukt in jedem Falle einige Mal umkrystallisiert werden muss, so unterliess ich bei den späteren Versuchen die Umkrystallisation des Höchster Aldehyds und kam auch zu denselben Resultaten. Der Ortho-Nitro-Benzaldehyd löst sich leicht beim Erwärmen mit dem 2—3fachen Volumen Alkohol.

Auf Zusatz von Wasser krystallisiert er sofort aus. Es ist vorteilhaft beim Auskrystallisieren heisses Wasser anzuwenden, da sonst die Krystallisation zu plötzlich von statten geht, wodurch sich grosse, sehr harte Klumpen bilden.

Zunächst hatte ich nur 6 gr Ortho-Nitro-Benzaldehyd mit 4 gr α-Picolin und 3 gr Wasser in einem eingeschmolzenen Rohr auf 137—140° 7—8 Stunden erhitzt. Die angeführten Verhältniszahlen entsprechen ungefähr den theoretischen Mengen. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Der Inhalt des Rohres zeigte eine braun-schwarze Flüssigkeit. Auf Zusatz von Salzsäure wurde die Flüssigkeit sofort trübe, und es schied sich an den Wandungen der Röhre eine dünne Schicht eines festen Stoffes ab, jedenfalls der unverbrauchte Ortho-Nitro-Benzaldehyd, der sich im unverbrauchten α-Picolin gelöst hatte. Der Röhreninhalt hatte auch vor Zusatz von Salzsäure einen starken Geruch nach α-Picolin. Das Reaktionsprodukt goss ich in einen Kolben, spülte noch einige Mal mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser nach und gab noch einen Überschuss von Salzsäure zu. Ausserdem verdünnte ich noch ganz bedeutend mit Wasser. Hierbei schied sich neben dem grössten Teil der Schmieren der ganze unverändert gebliebene Ortho-Nitrobenzaldehyd in Form eines rötlichen Pulvers ab. Ich filtrierte nun ab, spülte mit heissem Wasser nach und schüttelte das vollständig klare Filtrat zwei Mal mit Äther aus, um die letzten Reste von Aldehyd zu entfernen. Nun setzte ich festes NaOH im Überschuss zu. Dadurch schied sich sofort ein rötlich braunes Öl ab. Ich liess nun die ganze Flüssigkeit 2—3 Tage stehen und bemerkte nun, dass sich zwischen dem Öl und der Kalilauge ein gelblich weisser, fester Körper abgeschieden hatte und zwar in kleinen Klumpen. Ich saugte nun ab und entfernte das in dem Niederschlag zurückgebliebene Picolin einfach durch häufiges Auswaschen mit Wasser. Behufs weiterer Reinigung wurde die Rohbase in heissem Alkohol gelöst, durch einen Heisswassertrichter filtriert, die Lösung etwas mit Wasser verdünnt und dann zur Krystallisation hingestellt. Da die Base in heissem Alkohol sehr leicht

löslich ist, in Wasser jedoch so gut wie unlöslich, so schied sich beim Zusatz des Wassers sofort als feiner, schneeweisser Niederschlag aus, der sich jedoch sofort wieder in dem überschüssigen, heissen Alkohol löste. Es ist nicht gut, Wasser bis zur bleibenden Trübung zuzusetzen, weil dadurch auch einige Verunreinigungen ausfallen, und man nachher um so öfters umkrystallisieren muss. Nach dem Erkalten der Lösung hatte sich die Base in schönen, kleinen, gelblich weissen Krystallen ausgeschieden und konnte alsdann leicht durch Absaugen von den in der Mutterlauge gelösten Verunreinigungen getrennt werden. Durch öfteres Umkrystallisieren in der angegebenen Weise erhielt ich die Base in kleinen, schneeweissen Krystallen. Nach mehrtägigem Trocknen im gewöhnlichen Exsiccator hatte der Körper den konstanten Schmelzpunkt 137°—138°. Ich analysierte nun den Körper und fand folgende Zahlen:

1) 0,1339 gr Subst. gaben
0,0670 gr H_2O und
0,3182 gr CO_2.

Berechnet für die Formel:

$$C_6H_4\,(NO_2)\,CH\,(OH) - CH_2 - C_5H_4N$$

Berechnet	Gefunden
C% 64,0	64,81 %
H% 4,92	5,55 %.

Wenn auch diese gefundenen Zahlen mit den theoretischen nicht gut übereinstimmen, so kann man doch schon mit ziemlicher Sicherheit sagen, dass obiger Körper entstanden ist, d. h. also, dass bei der Condensation sich die beiden Componenten glatt addiert haben, ohne Austritt von Wasser. Da ich wegen des abweichenden Resultates annahm, dass die Base noch feucht sei, so trocknete ich sie noch etwa 5—6 Stunden im Dampftrockenschrank. Der Schmelzpunkt hatte sich dadurch nicht geändert, die Verbrennungen ergaben aber nun mit der Theorie gut übereinstimmende Zahlen.

1) 0,1446 gr Substanz ergaben:
0,0730 gr H_2O und
0,3397 gr CO_2

2) 0,1502 gr Substanz gaben:
0,0730 gr H_2O und
0,3530 gr CO_2

3) 0,1671 gr Substanz gaben:
0,0787 gr H_2O und
0,3916 gr CO_2

Berechnet für die Formel:

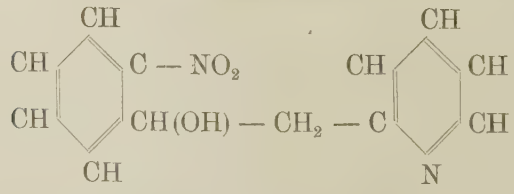
$$C_6H_4(NO_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 C_5H_4 N$$

	Gefunden			Berechnet:
	I.	II.	III.	
C %	64,06	64,09	63,91	64,0.
H %	5,60	5,46	5,23	4,92.
N %	—	—	11,60	11,48.

Die Zusammensetzung der Base ist wohl damit unzweifelhaft erwiesen. Die Bildung der Base des Ortho-Nitro-Phenyl-α-Picolyl-Alkins geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_4(NO_2)CHO + C_5H_4NCH_3 =$$
$$C_6H_4NO_2 — CH(OH) — CH_2 — C_5H_4N.$$

Die Struktur der neuen Base wäre demnach die folgende:



Ich möchte zunächst darauf hinweisen, dass die neue Base der erste Aldolkörper ist mit zwei aromatischen Kernen.

Zu erwähnen ist noch, dass die Base an der Luft bald gelb wird, besonders, wenn sie nicht ganz rein ist.

Die zum Erhitzen des Bombenofens zuerst angewandte Temperatur von 137—140° erwies sich als die beste, da unterhalb derselben die Ausbeute zu gering ist, und oberhalb dieser Temperatur sehr viel Schmieren entstanden, die Ausbeute also kleiner wurde.

Ich versuchte auch das Alkidin meines Alkins darzustellen, indem ich eine Röhre ohne Wasserzusatz, aber dafür mit Chlorzink auf 150 - 160° erhitzte. Es trat jedoch kein Wasser aus, sondern es entstand wiederum der Aldolkörper.

Ich versuchte den Körper auch am Rückflusskühler darzustellen. Ich erhielt ihn auch, aber nur in ganz winziger Ausbeute. Da bei der Condensation im zugeschmolzenen Rohr ein Teil des Ortho-Nitro-Benzaldehyds nicht verbraucht wurde, so arbeitete ich später, statt mit 4 mit 6 gr Picolin. Die Ausbeute der Base ist eine gute zu nennen. 48 gr Aldehyd und 48 g α-Picolin lieferten 30 gr Base. Das sind 62,5 % der angewandten Bestandteile oder ca. 37,5 % der theoretischen Ausbeute.

Beim Glühen verbrennt die Base unter starkem Geruch nach Picolin. Die Indigo-Reaktion mit Aceton bleibt aus.

Mit conzentrierter Schwefelsäure giebt sie eine Lösung, die erst schwach braun ist, in wenigen Tagen aber eine intensiv grünliche Farbe annimmt.

Die reine Base ist weiss und krystallinisch und schmilzt zwischen 137—138°. Die Base ist in kaltem wie in heissem Wasser, so gut wie unlöslich. In kaltem Alkohol ziemlich löslich, in heissem Alkohol sehr leicht löslich. Schwerlöslich ist die Base in Ligroin und Aether, sowie in Aceton und Benzol in der Kälte. Leichtlöslich ist die Base in kochendem Benzol und Aceton.

Mit Wasserdämpfen ist die Base nicht flüchtig.

Salze des Ortho-Nitro-Phenyl-α-Picolyl-Alkins.

Das Golddoppelsalz.

$$Au\,Cl_3 \,.\, C_6H_4\,NO_2 \,.\, CH\,(OH) \,.\, CH_2 \,.\, C_5H_4\,N \,.\, HCl$$

Dieses Doppelsalz habe ich auf folgende Weise dargestellt:

Ich löste die Base in möglichst wenig HCl und setzte Goldchloridlösung hinzu, wodurch sofort ein feinkörniger gelber Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Ein einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser genügte, um das Salz vollständig rein zu erhalten. Bei dieser Gelegenheit will ich erwähnen, dass ich beobachtet habe, dass sich Gold- und Platindoppelsalze bedeutend leichter reinigen lassen als alle anderen Salze, dass ein einmaliges Umkrystallisieren stets, oft sogar das blosse Absaugen und Auswaschen zur vollständigen Reinigung genügt. Der Schmelzpunkt liegt bei 155°. Das Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser. Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

0,1984 gr Substanz lieferten 0,0669 gr Au

Berechnet für

$$Au\,Cl_3 + C_6H_4 \,.\, NO_2 \,.\, COH \,.\, C_5H_4 \,.\, CH_3\,N + HCl$$

Berechnet	Gefunden
Au 33,77 %	33,72 %

Das Golddoppelsalz krystallisiert in Prismen.

Das Platindoppelsalz.

$$Pt\,Cl_4 \,.\, 2\,(C_6H_4\,NO_2 \,.\, COH \,.\, CH_3 \,.\, C_5\,H_4\,N) + 2\,HCl$$

Dieses Salz wurde erhalten, indem die Base mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss versetzt und dann Platin-

chlorid ebenfalls im Ueberschuss hinzugegeben wurde. Sofort krystallisierten schön rotgelbe Krystalle in Form von kleinen Nadeln aus. Dieselben wurden genau so gereinigt wie das Goldsalz, also von der Mutterlauge abfiltriert, gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Das im Exsiccator getrocknete Salz schmilzt bei 212°. Es ist in Alkohol, Aether und kaltem Wasser schwer löslich, sehr leicht löslich in heissem Wasser. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2219 gr Substanz lieferten 0,0486 gr Pt.

Berechnet für die Formel:

$$Pt\,Cl_4 + 2\,(C_6\,H_4\,NO_2\,.\,COH\,.\,CH_3\,.\,C_5\,H_4\,N) + 2\,HCl.$$

Berechnet	Gefunden
Pt 21,63	21,80.

Das Ferrocyandoppelsalz.

$$(C_6\,H_4\,NO_2\,.\,CH\,(OH)\,.\,CH_2\,N\,C_5\,H_4)_4 + H_4\,Fe\,(CN)_6.$$

Das Ferrocyanat der Base entsteht fast quantitativ beim Versetzen einer schwach salzsauren Lösung der Base mit Ferrocyankalium. Es ist ein schönes hellgrünes Salz, dessen Krystallformen jedoch nicht zu erkennen sind. Es ist nur löslich in heissem Wasser. Mit $Fe\,Cl_3$ giebt es einen blauen Niederschlag, der jedenfalls analog dem Berliner Blau zusammengesetzt ist.

Das Ferrocyanat schmilzt bei 148° unter Zersetzung:

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,2004 gr Ferrocyanat gaben 0,0140 gr $Fe_2\,O_3$.

Berechnet für:

$$(C_6\,H_4\,NO_2\,.\,CH\,(OH)\,.\,CH_2\,.\,C_5\,H_4\,N)_4\,H_4\,Fe\,(CN)_6$$

Berechnet	Gefunden
Fe 4,69%	4,89%.

Das Ferrocyanat giebt auch keine Kaliumreaktion mehr, es sind also alle 4 Atome Kalium im $K_4 Fe(CN)_6$ ersetzt.

Das Rhodanat der Base fällt beim Versetzen des gelösten salzsauren Salzes der Base mit Rhodankalium als ein weisser, etwas rötlicher Niederschlag aus.

Das Pikrat bildet goldgelbe, glänzende Blättchen. Es entsteht beim Versetzen einer verdünnten, alkoholischen Lösung von Pikrinsäure mit einer alkoholischen Lösung der Base. Es schmilzt glatt bei 161°.

Die Base giebt auch mit Bleiacetat ein schönes Bleisalz, das in schönen, langgestreckten Nadeln krystallisiert. Mit Kupferacetat giebt es ein Kupfersalz, dagegen nicht mit $Cu So_4$ oder mit $Cu Cl_2$.

Mit $Fe Cl_3$ und $Ba Cl_2$ giebt die Base keinen Niederschlag.

Versuch zur Darstellung des Ketokörpers des o-Nitro-Phenyl-α-Picolyl-Alkins.

$$C_6H_4NO_2 — CO — CO — C_5H_4N$$

Ich hoffte durch Oxydation wenigstens eine der beiden Gruppen — $CH(OH) — CH_2$ — in die CO-Grupppe zu verwandeln. Zu diesem Zwecke liess ich eine berechnete Menge einer 4% Lösung von Kaliumpermangat auf eine schwefelsaure Lösung meiner Base wirken. In der Kälte merkte man keine Reaktion. Beim mässigem Erwärmen auf dem Wasserbade jedoch fing die Lösung an, sich zu entfärben, und nach einer knappen Viertelstunde war die rote Farbe der Lösung vollständig verschwunden. Durch Zusatz von Na OH fiel ein weisser Niederschlag aus, den ich absaugte und aus Alkohol umkrystallisierte. Der Schmelzpunkt, sowie die Verbrennung des Körpers, zeigten bald, dass meine Base sich nicht im geringsten verändert hatte. Der Schmelzpunkt war derselbe geblieben: 137 – 138°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1671 gr Substanz gaben:
0,0787 gr H_2O
0,3916 gr CO_2.

Berechnet für:

$$C_6 H_4 NO_2 — CO — CO — C_5 H_4 N.$$

Berechnet	Gefunden
C 60,91 %	63,91 %
H 3,7 %	5,23 %.

Vergleicht man dagegen die gefundenen Zahlen mit den Zahlen der Nitro-Base, so findet fast vollständige Uebereinstimmung der Zahlen statt.

Berechnet für:

$$C_6 H_4 NO_2 — CH(OH) CH_2 . C_5 H_4 N.$$

Berechnet	Gefunden
C 64,0 %	63,91 %
H 4,92 %	5,23 %.

Das o-Nitro-Phenyl-α-Picolyl-Alkin wird also durch $KMnO_4$ nicht oxydiert.

Das Acetat des o--Nitro-Phenyl-α-Picolyl-Alkins.

Zu dem Acetat gelangte ich durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig auf meine Nitro-Base. Ich hatte eigentlich gehofft, das Anhydrid meiner Bahn zu erhalten, und hatte eben zu diesem Zwecke die beiden wasserentziehenden Mittel angewendet. Die Darstellung des Acetats geschah auf folgende Weise: Ich löste meine Nitro-Base in überschüssigem Eisessig, setze $^1/_3$ des Volumens konzentrierter Schwefelsäure hinzu und verwahrte dieses Gemisch drei Tage in einem sogenannten Präparatenglas mit eingeschliffnem Glasstöpsel. Dabei bräunte sich die Flüssigkeit wenig. Auf Zusatz von NaOH erhielt ich

nun einen festen, weissen Körper, den ich aus Alkohol umkrystallisierte. Nach dem Trocknen im Trockenschrank zeigte der Körper den Schmelzpunkt 82°. Die Formel des Acetats dürfte folgendermassen lauten:

$$C_6 H_4 NO . CH(O.C_2 H_3 O) - CH_2 . C_5 H_4 N.$$

Zwei Analysen ergaben folgende Resultate:

1) 0,1673 gr Substanz lieferten:
   0,0780 gr H_2O
   0,3865 gr CO_2

2) 0,1856 gr Substanz lieferten:
   0,0862 gr H_2O
   0,4298 gr CO_2.

Berechnet für die Formel:

$$C_6 H_4 NO . CH(O.C_2 H_3 O) — CH_2 . C_5 H_4 N.$$

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
C 63,38%	63,00%	63,18%
H 4,99%	5,17%	5,20%

Das Platinsalz des Acetokörpers bildet sich, wenn man eine alkoholische Lösung desselben mit Platinchlorid versetzt. Bei 210° fängt es an sich zu bräunen und schmilzt bei 218° unter starker Volumenvergrösserung.

Ueber Ortho-Amido-Phenyl-α-Picolyl-Alkin.

Da nur durch die Ladenburgsche Methode der Pyridinkern zum Piperidin zu reduzieren ist, so konnte ich annehmen, dass bei Anwendung von weniger starken Reduktionsmitteln, zumal in saurer Lösung, es gelingen würde, nur die Nitro-Gruppe zu reduzieren. Durch Reduktion mittels Eisen und Salzsäure war es auch Adolf Schuftan gelungen, das meta-Nitro-α-Stilbazol zu meta-Amido-α-Stilbazol zu redu-

zieren. Methoden zur Reduktion der Nitrogruppe sind verschiedene angewendet worden. So reduzierte:

Zinin mit alkohol. Schwefelammon.[1])
Hofmann mit Zink und Salzsäure.[2])
Bechamp mit Eisenfeilen und Essig- oder Salzsäure.[3])
Roussin mit Zinn und Essig- oder Salzsäure[4])
oder einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür.
Wöhler mit arseniksaurem Natrium und Natronlauge.[5])
S. Gabriel mit Ferrosulfat und Barytwasser oder Ammoniak.[6])

Ich habe nach zwei Methoden gearbeitet, mit Zinn und Salzsäure und mit Eisen und Salzsäure und hatte in beiden Fällen dieselben Resultate erzielt.

Ich löste in einem Kolben 10 g der Nitrobase in verdünnter Salzsäure und fügte in kleinen Portionen 40 gr Eisen oder 40 gr Zinn zu, was etwa der 4 fachen theoretischen Menge entspricht. Zu gleicher Zeit setzte ich unter häufigem Umschütteln starke Salzsäure zu, ebenfalls in kleinen Portionen. Die Masse erwärmt sich ziemlich stark und man thut gut, die Heftigkeit der Reaktion durch zeitweises Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser zu mässigen. Damit sich das Metall vollständig löst, ist es gegen Ende der Reaktion notwendig, das Gefäss auf dem Wasserbade zu erwärmen. Die 40 gr Eisen wurden in kaum einem Tage gelöst, dagegen brauchte das Zinn 3 – 4 mal soviel Zeit dazu. Während der Operation scheidet sich beim Arbeiten mit Eisen eine rotgelbe, beim Arbeiten mit Zinn eine weisse Krystallmasse ab, jedenfalls das Metalldoppelsalz der Base. Zum Schluss fügt man so viel Wasser zu, dass dieses Salz sich vollständig löst und filtriert dann von der abgeschiedenen

---

[1]) Bull. scient. 10. 18.
[2]) Annal. Chem. et Pharmacie 55. 200.
[3]) Annal. Chem. (3) 42. 401. Annal. Chem. et Pharm. 92. 402.
[4]) Ber. 15, 2105.
[5]) Annal. Chem. et Pharm. 102, 127.
[6]) Ber. 15, 2299.

Kohle und den Unreinlichkeiten ab. Zur sauren Lösung setzte ich nun konzentrierte Natronlauge hinzu, wodurch das Eisen und die Base ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und am Rückflusskühler mehrmals mit einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Äther ausgezogen. Hatte ich mit Zinn reduziert, so verfuhr ich ähnlich wie beim Eisen, nur setzte ich so viel NaOH hinzu, bis der grösste Teil der ausgeschiedenen Zinnsäure in Lösung ging. Nachdem ich den Äther abgedampft hatte, konnte ich aus der braunen, stark fluoreszierenden alkoholischen Lösung die Base durch viel Wasser abscheiden. Anfangs schied sich die Base milchig aus, doch nach Verlauf von etwa $^1/_2$ Stunde klärte sich die Flüssigkeit, besonders, wenn man die Abscheidung der Base durch Reiben des Gefässes unterstützte, und die Base schied sich in Krystallen ab. Die Base musste ich noch einige Male aus heissem Alkohol umkrystallisieren, wodurch ein grosser Verlust eintrat, da sich die Base in der Wärme sehr leicht zersetzt. Ich will auch erwähnen, dass ich einmal das Zinn aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff abschied, was 10 Tage dauerte. Ich beobachtete dabei, dass die Zerstörung des Zinndoppelsalzes sehr beschleunigt wird, wenn man das Schwefelzinn möglichst oft abfiltriert. Die Ausbeute an Amido-base ist nicht gut. 10 g Nitrobase lieferten 2 g reine Amido-base. Die Base schmilzt glatt bei 97—98°. Sie ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, leichter löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Im reinen Zustande ist sie schneeweiss. In der Luft oxidiert sich die Base in wenigen Stunden und ist dann dunkelrot. Der im Vacuumexsiccator getrocknete Körper lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

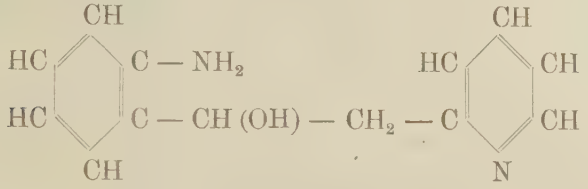
0,1350 gr Substanz gaben 0,0828 gr H_2O und 0,3614 gr CO_2.

Berechnet für:

$$C_6 H_4 (NH_2) CH (OH) . CH_2 C_5 H_4 N.$$

Berechnet	Gefunden
C 72,89 %	73,02 %
H 6,59 %	6,86 %

Die Constitutionsformel des o-Amido-Phenyl-α-Picolyl-Alkins ist folgende:



Das Pikrat.

$$C_6H_4NH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N + C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O.$$

Das Pikrat entsteht, wenn man die verdünnte alkoholische Lösung der Amidobase mit einer verdünnten Lösung von Pikrinsäure versetzt. Das Salz scheidet sich in goldgelben glänzenden Blättchen ab. Es wird aus heissem Wasser umkrystallisiert. Zwischen 130 - 140° zersetzt sich das Salz. Eine Wasserbestimmung konnte ich durch Erhitzen nicht ausführen, da ein konstantes Gewicht nicht zu erreichen war.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1) 0,1449 gr Substanz lieferten
0,0518 gr H_2O und
0,2628 gr CO_2.

2) 0,0868 gr Substanz lieferten 12 ccm Stickstoff bei 20,6° Temperatur und 743,4 mm Barometerstand.

Berechnet für die Formel:

$$C_6H_4NH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_5H_4N \cdot + C_6H_2 \cdot (NO_2)_3OH.$$

Berechnet	Gefunden
H 3,69 %	3,97 %
C 49,45 %	49,46 %
N 15,23 %	15,40 %

Platindoppelsalz.

Versetzt man die salzsaure konzentrierte Lösung der Amido-Base mit Platinchlorid, so fällt sofort das Platindoppelsalz als goldgelber, schön krystallisierter Niederschlag in reichlicher Menge aus. Das Salz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisieren. Es krystallisiert in langen Nadeln. Von 160° an beginnt es zu verkohlen.

Die Analyse ergab für das bei 110° getrocknete Salz folgendes Resultat:

0,1782 gr Substanz gaben nach dem Glühen 0,0414 gr Pt.

Berechnet für die Formel:

$(C_6H_4NH_2 . CH(OH) . CH_2 . C_5H_4N)_2 . 2\,HCl + PtCl_4$.

Berechnet	Gefunden
Pt 23,3 %	23,28 %

Das Ferrocyanat.

Es entsteht wie das Ferrocyanat der Nitrobase, wenn man die salzsaure Lösung der Amidobase mit $K_4Fe(CN)_6$ versetzt. Es ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich und wird aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es bildet schöne, hellgrüne Krystalle, die ihre Farbe beim Erhitzen bis 280° behalten. Von dieser Temperatur an fängt es an, sich langsam zu zersetzen. Es giebt auch keine Kaliumreaktion mehr, infolgedessen kann man annehmen, dass alle 4 Atome Kalium in $K_4Fe(CN)_6$ ersetzt sind. Es ist besonders geeignet zur Reinigung der Base, da es sich durch NaOH oder KOH sofort wieder in Amidobase und $K_4Fe(CN)_6$ zersetzt. Es ist jedenfalls der Reinigung durch das Quecksilbersalz bedeutend vorzuziehen. Mit $FeCl_3$ giebt es ebenfalls einen blauen Niederschlag.

Versuch zur Reduktion des o-Amido-Phenyl-α-Picolyl-Alkins mittelst Natrium und Alkohol.

Ich versuchte auch meine Amidobase nach der bekannten Methode von Ladenburg durch Einwirkung von metallischem Natrium und absolutem Alkohol zu reduzieren. Trotzdem ich mich streng an die Vorschriften von Ladenburg hielt und trotzdem all die Erscheinungen auftraten, die dieser Reduktion eigentümlich sind, erhielt ich nur eine dicke, schwarze Schmiere, mit der absolut nichts anzufangen war. Sie wollte nicht fest werden und auch die Salze fielen ölig und trübe aus, und wollten auch nach tagelangem Stehen nicht fest werden.

Ueber Phenyl-α-Picolyl-Alkin.

Heinrich Baurath erhält bekanntlich das α-Stilbazol, indem er α-Picolin mit Benzaldehyd und etwas Chlorzink in eingeschmolzene Röhren auf 220° erhitzt. Das α-Stilbazol bildet sich nach folgender Gleichung:

$$C_5H_4N \cdot CH_3 + COH \cdot C_6H_5 = C_5H_4N \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Bei dieser Condensation tritt also Wasser aus. Da es nun bei einigen Aldehyden der Fettreihe bereits gelungen war, aldolartige Condensationsproducte durch Zusatz von Wasser zu erhalten, so versuchte auch Fritz Butter[1]) das Aldol der Baurathschen Base auf analoge Weise zu erhalten. Zu diesem Zwecke erhitzte Butter Benzaldehyd mit α-Picolin und Wasser auf 180°. Aber er erhielt nicht den Aldolkörper, sondern ebenfalls nur die Baurathsche Base.

Da nun das von mir dargestellte o-Nitro-Phenyl-α-Picolyl-Alkin ein Aldolkörper ist, so beauftragte mich Herr Geheimrat Ladenburg, nach dem von mir angewandten Verfahren die

[1]) Inaug.-Dissert. Breslau 1891.

Darstellung des Aldols der Baurathschen Base zu versuchen. Ohne viel Mühe gelang es mir nach meinem Verfahren in der That, das Aldol der Baurathschen Base zu erhalten. Ich verfuhr dabei folgendermassen:

6 gr Benzaldehyd, 4 gr α-Picolin und 3 gr Wasser erhitzte im eingeschmolzenen Rohr 10 Stunden auf 135°. Das α-Picolin hatte den Siedepunkt 128°—132°. Nach dem Erhitzen hatte sich das Flüssigkeitsgemenge etwas gelb gefärbt, war aber dabei vollständig klar. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Den Inhalt des Rohres goss ich in ein Becherglas, spülte das Rohr mit verdünnter Salzsäure nach, machte die Flüssigkeit stark salzsauer und verdünnte reichlich mit Wasser. Der unverändert gebliebene Benzaldehyd wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther entfernt. Nun versetzte ich die salzsaure Lösung mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Dadurch schied sich sofort unter starkem Picolin-Geruch ein hellrotes Öl ab. Dieses Öl wird nur bei Innehaltung folgender Bedingungen fest: Zunächst muss man darauf achten, dass kein grösserer Ueberschuss von NaOH zugesetzt wird. Dann muss sehr stark mit Wasser verdünnt werden. Es ist auch gut, das Gefäss mit Eis zu kühlen, und das Öl öfters mit einem Glasstabe aufzurühren. Verfährt man auf diese Weise, so dauert es trotzdem noch 24—30 Stunden, ehe das Öl erstarrt. Es bilden sich rötlich gefärbte, kleine Klümpchen. Dieselben hatte ich abgesaugt, und von dem unverändert gebliebenen Picolin durch häufiges Auswaschen mit Wasser getrennt. Gereinigt habe ich den Rückstand, indem ich denselben zunächst in heissem Alkohol auflöste. Beim Erkalten des Alkohols scheidet sich zunächst ein rotes Harz aus, eine Verunreinigung der Base. Von diesem Harz muss nun möglichst schnell abgegossen werden. Verdünnt man nun die alkoholische Lösung der Base mit viel Wasser, so fällt die Base in weissen Blättchen aus. Nach mehrmehrmaligem Umkrystallisieren trocknete ich die Base im Vacuumexsiccator, wodurch die Blättchen einen Atlasglanz erhielten und einen Schmelzpunkt von 96 - 97° ergaben.

Die Bildung des Phenyl-α-Picolyl-Alcins geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5 . COH + C_5H_4N.CH_3 = C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_5H_4N.$$

α-Picolin und Benzaldehyd haben sich also vollständig ohne Wasseraustritt addiert.

Die Analyse der Base ergab folgende Zahlen:

1) 0,1384 gr Substanz ergaben
   0,0862 gr H_2O und
   0,3992 gr CO_2

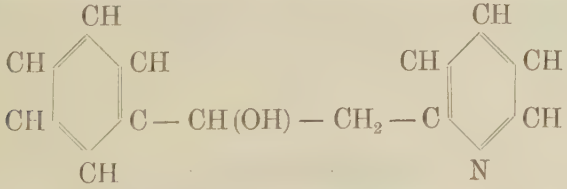
2) 0,1608 gr Substanz lieferten 9,5 cbcm Stickstoff bei 13° Celsius und 746,2 mm Druck.

Berechnet für die Formel

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2 . C_5H_4N$$

	Berechnet	Gefunden	Baurath fand
C	78,45	78,66	86,18 %
H	6,54	6,91	6,08 %
N	7,03	6,81	7,73 %

Zum Vergleich habe ich in der dritten Rubrik die Baurathschen Werte angegeben. Die gefundenen Zahlen zeigen, dass meine Base ein einheitliches Produkt ist, und nicht etwa durch Baurathsche Base verunreinigt ist. Die Constitutionsformel des Phenyl-α-Picolyls muss folgende sein:



Die Ausbeute der Base ist nicht sehr gut. 6 gr Benzaldehyd und 4 gr α-Picolin geben 2 gr Base, das sind 20% der theoretischen Ausbeute.

Das Phenyl-α-Picolyl-Alkin ist krystallinisch, in Wasser vollständig unlöslich, in kaltem Ligroin schwer löslich, in heissem Ligroin leicht, in Aether leicht, in Chloroform

äusserst leicht löslich. Die Base ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als das Nitro-Alkin.

Das Platindoppelsalz.

Das Salz fällt sofort goldgelb und krystallinisch aus, wenn man zur Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid hinzusetzt. Der Schmelzpunkt beträgt 104°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2107 gr Substanz lieferten
0,2783 gr CO_2 und
0,0800 gr H_2O

Berechnet für die Formel

$(C_6H_5 . COH . C_5H_4 . N . CH_3 . HCl)_2 PtCl_4 + 3 H_2O$

	Berechnet	Gefunden
C	36,08 %	36,02 %
H	3,94 %	4,21 %

Eine genaue Wasserbestimmung konnte ich durch Erhitzen des Salzes nicht ausführen, da eine Gewichtskonstanz nicht zu erreichen war. Dass das Salz aber Wasser enthält, kann man, ausser aus der Analyse, auch aus der Thatsache schliessen, dass die hellgelbe Farbe des Salzes beim mehrstündigen Erhitzen in ein tiefes Rotgelb übergeht, beim Erkalten an der Luft jedoch sehr schnell wieder hellgelb wird. Auch der Schmelzpunkt verändert sich beim Erhitzen und steigt nach 5—6stündigem Erhitzen auf 170—172°.

Das Golddoppelsalz.

Es wird auf gewöhnliche Weise dargestellt, durch Versetzen einer Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid. Es bildet schöne gelbe Krystalle, die in Wasser so gut wie unlöslich sind, dagegen merkwürdigerweise in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 131—132°.

Das Ferrocyanat.

Ebenso wie die Nitro- und Amidobase giebt auch diese Base ein Ferrocyanat, das sich so gut wie quantitativ bildet. Es bildet hellgrüne kompakte Krystalle.

Das Quecksilberdoppelsalz.

Es bildet weisse Krystalle, die bei 162° unter Verflüchtigung schmelzen. Es entsteht beim Versetzen der verdünnten salzsauren Lösung der Base mit Quecksilberchlorid.

Ich möchte mir noch erlauben, eine kleine Betrachtung meinen Ausführungen beizufügen.

Wenn wir einen Blick auf die bei Aldolcondensationen angewandten Temperaturen werfen, so werden wir stets eine niedrige Temperatur finden. Die äusserste Grenze ist mit nur ganz vereinzelten Ausnahmen 140°, während bei den anderen Condensationen Temperaturen zwischen 220 bis 260° angewendet werden. Die wenigen erwähnten Ausnahmen überschreiten 140° nur um 10—20°. Ich glaube daher, den Schluss ziehen zu dürfen, dass das Wesentliche zur Erreichung von Aldolcondensationen neben der Anwendung von Wasser (zuweilen ist sogar auch dieses überflüssig), eine niedrige Temperatur ist. Je niedriger, desto besser.

Lebenslauf.

Ich, Emil Roth, Sohn des Kaufmanns Adolf Roth, wurde am 17. April 1873 zu Peiskretscham, Kreis Gleiwitz, geboren. Ich besuchte die Oberrealschule zu Gleiwitz und erhielt daselbst Ostern 1894 das Zeugnis der Reife. Ein halbes Jahr widmete ich mich darauf dem Kaufmannsfach und bezog Michaelis 1894 die Technische Hochschule zu Charlottenburg, woselbst ich zwei Semester das Hüttenfach studierte. Von Oktober 1895 bis Oktober 1897 studierte ich an der Berliner Universität Chemie. Von dieser Zeit an studierte ich an der hiesigen Universität. Am 3. März 1899 bestand ich das Verbandsexamen und am 27. Juli 1900 das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Docenten:

Ahrens, Caro, Ebbinghaus, Emil Fischer, Hintze, Klein, Kückenthal, Küster, Ladenburg, Landolt, Meyer, Milch, Riedler, Rühdorf, Scholtz, Sombart, Adolf Wagner.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die elementare Natur des Arsens anzuzweifeln, wie neuerdings geschehen ist, ist gänzlich unberechtigt.
2. An den deutschen Universitäten ein Staatsexamen für Chemiker einzuführen, ist nicht nur überflüssig, sondern dürfte sich auch als wenig zweckmässig erweisen.
3. Die reguläre Krystallform des Pentlandit ist noch nicht sichergestellt.